

(5)

Int. Cl.:

B 01 j, 11/06  
C 07 c, 51/00

(4)

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



(52)

Deutsche Kl.:

12 g, 11/06  
12 o, 21

1

12

2

(10)

# Offenlegungsschrift 1769998

(11)

Aktenzeichen: P 17 69 998.8

(21)

Anmeldetag: 20. August 1968

(22)

Offenlegungstag: 17. Februar 1972

(43)

Ausstellungsriorität: —

(30)

Unionspriorität

(32)

Datum: —

(33)

Land: —

(31)

Aktenzeichen: —

(54)

Bezeichnung: Vanadinpentoxid und Titandioxid enthaltende Trägerkatalysatoren

(61)

Zusatz zu: —

(62)

Ausscheidung aus: —

(71)

Anmelder: Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG, 6700 Ludwigshafen

Vertreter gem. § 16 PatG: —

(72)

Als Erfinder benannt

Friedrichsen, Wilhelm, Dr., 6700 Ludwigshafen;  
Göhre, Otto, Dr., 6901 Wilhelmsfeld

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): 18. 3. 1970

DT1769998

**2**  
**1769998**

-9-

0.Z. 25 735

Patentansprüche

1. Trägerkatalysatoren für Oxydationsreaktionen aus inerten, nichtporösen Trägermaterialien und einer darauf in dünner Schicht aufgebrachten aktiven, Vanadinpentoxid und Titandioxid enthaltenden Masse, dadurch gekennzeichnet, daß die aktive Masse im wesentlichen aus einer Mischung aus 1 bis 40 Gewichtsteilen Vanadinpentoxid und 60 bis 99 Gewichtsteilen Titandioxid sowie aus 0,01 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Vanadinpentoxids (= 100 %), einer Phosphorverbindung (berechnet als  $\text{PO}_4^{---}$ ) besteht, wobei der Vanadinpentoxidgehalt in dem aus Trägermaterial und aktiver Masse bestehenden Trägerkatalysator 0,05 bis 3 Gew.-% beträgt.
2. Trägerkatalysatoren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Phosphorverbindung als freie Säure oder als Phosphat mit flüchtigem Kation zu der aktiven Katalysatormasse zugesetzt werden.
3. Trägerkatalysatoren nach den Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Titandioxidmodifikation Anatas verwendet wird.
4. Trägerkatalysatoren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Trägermaterial die Form von Kugeln mit 4 bis 12 mm Durchmesser hat.

3

1769998

-10-

O.Z. 25 735

5. Trägerkatalysatoren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß diese bis zu 10 %, bezogen auf die Menge des Vanadinpentoxid-Titandioxid-Gemisches, Lithiumoxid und/ oder bis zu 15 % Zirkondioxid und/oder Aluminiumoxid enthalten.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG

M

209808/1471

4  
Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG

1769998

Unsere Zeichen: O.Z. 25 735 Mi/Fe

Ludwigshafen/Rhein, den 19.8.1968

Vanadinpentoxid und Titandioxid enthaltende Trägerkatalysatoren

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Vanadinpentoxid und Titandioxid enthaltende Trägerkatalysatoren, die insbesondere für die Oxydation von aromatischen und ungesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen zu Carbonsäuren und Carbonsäureanhydriden geeignet sind.

Aus der französischen Patentschrift 1 480 078 sind Trägerkatalysatoren bekannt, die aus einem inerten, nichtporösen Trägermaterial und einer darauf in dünner Schicht aufgebrachten aktiven Katalysatormasse bestehen, welche Vanadinpentoxid und Titandioxid enthalten.

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, die Dauerbelastbarkeit der bekannten Katalysatoren bei mindestens gleichbleibender Wirksamkeit und die Ausbeute am gewünschten Verfahrensprodukt zu verbessern.

Es wurden nur Trägerkatalysatoren aus inerten, nichtporösen Trägermaterialien und einer darauf in dünner Schicht aufge-

brachten aktiven, Vanadinpentoxid und Titandioxid enthaltenden Masse mit den gewünschten Eigenschaften gefunden, die dadurch gekennzeichnet sind, daß die aktive Masse im wesentlichen aus einer Mischung von 1 bis 40, insbesondere 1 bis 15, Gewichtsteilen Vanadinpentoxid und 60 bis 99, insbesondere 85 bis 99, Gewichtsteilen Titandioxid sowie aus 0,01 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Vanadinpentoxids und des Titan-  
dioxids (= 100 %), einer Phosphorverbindung (berechnet als  $\text{PO}_4^{---}$ ) besteht, wobei der Vanadinpentoxidgehalt in dem aus Trägermaterial und aktiver Masse bestehenden Trägerkatalysator 0,05 bis 3 Gew.-% beträgt.

Zur Bereitung der aktiven Masse setzt man dieser feste oder flüssige Phosphorverbindungen zu. Zweckmäßigerweise verwendet man Alkali- und Ammoniumphosphate, Erdalkaliphosphate, Aluminiumphosphat oder auch die entsprechenden Meta- oder Pyrophosphate oder Ortho-, Meta- oder Pyrophosphorsäure oder Ester der Phosphorsäure wie Triisobutylphosphat. Besonders vorteilhaft ist es, die Phosphorverbindung als Phosphorsäure oder in Form von Phosphorverbindungen mit flüchtigen Kationen zu verwenden, um die im Vanadinpentoxid-Titandioxid-Gemisch enthaltenen Sulfate, Chloride und dergleichen ebenfalls in Phosphate zu überführen, da besonders die Sulfate die Oxydationsreaktion nachteilig beeinflussen. Im allgemeinen benötigt man etwa 0,01 bis 5,00, insbesondere 0,02 bis 2,5 Gew.-%, bezogen auf die Menge der aktiven Masse (= 100 %), an Phosphorverbindungen (berechnet als  $\text{PO}_4^{---}$ ).

1769998

-3-

6 O.Z. 25 735

Die bevorzugte Modifikation des Titandioxids ist Anatas.

Als Trägermaterialien eignen sich nichtporöse inerte Stoffe, wie Quarz, Porzellan, Magnesiumoxid, Siliciumcarbid, Rutil, Silikate, wie Aluminium-, Magnesium-, Zirkon- und Cersilikat oder Tonerde, und zwar jeweils in kristallinem, amorphem oder gesintertem Zustand. Die Porösität der Trägermaterialien soll vorzugsweise einer inneren Oberfläche entsprechen, die nicht größer ist als  $3 \text{ m}^2/\text{g}$ , insbesondere nicht größer als  $0,5 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Besonders zweckmäßig ist es, das Trägermaterial in Form von Körnern, Kegeln, Pillen, Ringen und dergleichen, vor allem in Form von Kugeln, zu verwenden, wobei die Kugeln einen Durchmesser von 4 bis 12 mm haben. Die Schichtdicke der aktiven Masse auf dem Trägermaterial soll bevorzugt 0,01 bis 3,00 mm, insbesondere 0,02 bis 1 mm, betragen.

Neben den für die aktive Katalysatormasse erfindungswesentlichen Bestandteilen Vanadinpentoxid, Titandioxid und der Phosphorverbindung kann diese in untergeordneten Mengen - etwa bis zu 15 Gew.-% des Gehaltes an Vanadinpentoxid und Titandioxid (= 100 %) - andere Stoffe enthalten, z. B. Verbindungen des Eisens, Nickels, Kobalts, Mangans, Zinns, Silbers, Kupfers, Chroms, Molybdäns, Wolframs, Iridiums, Niobs, Arsens oder Antimons, vorzugsweise in Form der Oxide.

7 176998

-4-

O.E. 25 735

Als weitere Zusätze besonders bevorzugt sind Lithium-, Zirkon-, Aluminium-, Cer- und Magnesiumverbindungen.

Geeignete Lithiumverbindungen sind neben Lithiumoxid u. a. Lithiumhydroxid, die Lithiumhalogenide, Lithiumcarbonat, Lithiumsulfat, Lithiumnitrat, Lithiumphosphate, Lithiumformiat, Lithiumacetat und Lithiumoxalat oder Mischungen dieser Verbindungen. Der Gehalt an Lithiumverbindungen soll hierbei 10 Gew.-% (als Li<sub>2</sub>O), bezogen auf die Menge des Vanadinpentoxid-Titandioxid-Gemisches, nicht übersteigen.

Als Zirkonverbindungen kommen neben Zirkondioxid z. B. die Zirkonhalogenide, die Zirkonoxyhalogenide, Zirkonsulfat, Zirkonformiat, Zirkonoxalat und Zirkonacetat in Betracht.

Die Aluminiumverbindung kann man als Aluminiumoxid, als welches sie im Katalysator später vorliegt, oder als Hydroxid, Nitrat, Carbonat, Oxalat oder Acetat in die Katalysatormasse einführen.

Aufgrund der Lehre der vorliegenden Erfindung empfiehlt es sich weiterhin, die genannten zusätzlichen Katalysatorbestandteile als Phosphate einzusetzen.

Zur Herstellung der Trägerkatalysatoren kann man sich verschiedener, an sich bekannter Verfahren bedienen, etwa indem man

eine wässrige, gegebenenfalls mit Verdickungsmitteln, wie Alginaten oder Polyacrylaten, verschene Suspension der Komponenten für die aktive Masse auf das Trägermaterial aufbringt, z. B. durch inniges Vermischen in einer Dragiertrommel bei 150 bis 500 °C, vorzugsweise 250 bis 500 °C. Hierbei lässt sich die Benetzbarkeit des Trägermaterials häufig erhöhen, wenn die Suspension noch organische wasserlösliche Flüssigkeiten, wie Alkohole oder Dimethylformamid, enthält. Ferner kann die Haftfestigkeit zwischen aktiver Katalysatormasse und Trägermaterial verbessert werden, wenn man letzteres anätzt, z. B. mit Flußsäure oder Fluorwasserstoff abgebenden Verbindungen wie Ammoniumfluorid. Auch Zusätze von Harnstoff, Thioharnstoff oder Ammonrhodanid zur aufzubringenden aktiven Masse üben einen günstigen Effekt auf die Haftfestigkeit der aktiven Masse auf dem Trägermaterial aus.

Zur Darstellung der aktiven Masse ist es nicht erforderlich, von Vanadinpentoxid oder Titandioxid auszugehen. Vielmehr kann man hierzu die entsprechende Menge eines Salzes, z. B. des Oxalates, verwenden und das Vanadinpentoxid bzw. Titandioxid alsdann im beschichteten Trägermaterial durch Luftoxydation bei Temperaturen von 350 bis 600 °C, insbesondere bis 550 °C, hieraus entwickeln.

Eine andere Möglichkeit, das Trägermaterial mit der aktiven Masse zu versehen, besteht darin, deren Bestandteile bei 150-

1769998

O.Z. 25 735

-6-

9

500 °C aus der Schmelze einer organischen Substanz, z. B. Ammonrhodanid, in einer Dragiertrommel auf das Trägermaterial aufzubringen und den Katalysator sodann im Luftstrom zu erhitzen, wobei die organische Substanz sich verflüchtigt oder verbrennt und wobei gegebenenfalls das Vanadinpentoxid und das Titandioxid entwickelt wird, sofern man von anderen Verbindungen des Vanadins oder Titans als den Oxiden ausgegangen ist.

Die erfindungsgemäßen Trägerkatalysatoren eignen sich für die Beschleunigung und Lenkung von organischen Oxydationsreaktionen, vor allem für die Oxydation von aromatischen oder ungesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen zu Dicarbonsäuren und Dicarbonsäureanhydriden. Besondere großtechnische Bedeutung haben diese Katalysatoren für die Herstellung von Phthalsäureanhydrid aus Naphthalin oder o-Xylol sowie ferner für die Herstellung von Maleinsäureanhydrid aus Benzol, Butenen oder Butadien oder für die Herstellung von Pyromellithsäureanhydrid aus Durol.

Die Durchführung der Oxydationsreaktionen kann in üblicher Weise wie bei Verwendung herkömmlicher Katalysatoren erfolgen, also durch Überleiten eines gasförmigen Gemisches aus dem zu oxydierenden Kohlenwasserstoff und Sauerstoff oder Sauerstoff enthaltenden Gasen, wie Luft, über den Trägerkatalysator, verteilt im Röhrenofen, bei normalem oder erhöhtem Druck und bei Temperaturen des Wärmeaustauschmediums zwischen 350 und 450 °C. Die Katalysatoren können auch im Wirbelbett verwendet werden.

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren sind besonders langlebig und ohne Wirkungseinbuße für Dauerbelastung geeignet.

Beispiel

Man besprüht 2 500 g Magnesiumsilikatkugeln von 6 mm Durchmesser in einer auf 300 °C erhitzten Dragiertrommel mit 400 g einer wässrigen Suspension, die aus Wasser, 42,5 g Formamid, 18,7 g Oxalsäure, 8,5 g Vanadinpentoxid, 33 g Anatas und 1 g Ammoniumdihydrogenphosphat (entspricht 0,82 g PO<sub>4</sub> <sup>3-</sup>) hergestellt wurde. Der Anteil der aktiven Masse im Trägerkatalysator beträgt 4,0 Gew.-% und der Anteil des Vanadinpentoxids etwa 6 Gew.-%. Der Phosphatgehalt beträgt rund 0,56 Gew.-% des Gehaltes an Vanadinpentoxid und Titandioxid und die mittlere Schichtdicke der Katalysatormasse auf den Kugeln beträgt ungefähr 0,05 mm.

Nach dem Dragieren wurde dieser Trägerkatalysator 1 Stunde lang im Luftstrom auf 450 °C erhitzt, wonach er gebrauchsfertig war.

Der folgende Versuch veranschaulicht die Aktivität dieses Trägerkatalysators:

Durch ein mit dem Trägerkatalysator dicht beschicktes Rohr von 25 mm Durchmesser und 3 m Länge leitet man ständig bei einer Salzbadtemperatur von 385 °C ein Gemisch aus 5 100 l Luft und 204 g dampfförmigem o-Xylol von 95 %iger Reinheit.

1769998

l/ O.Z. 25 735

-8-

Hieraus erhält man Phthalsäureanhydrid und Maleinsäureanhydrid im Gewichtsverhältnis 1 : 0,035, und zwar in einer Gewichtsausbeute, auf die Menge von reinem o-Xylol (= 100 %) berechnet, von 112,0 %. Das Produkt enthält nur 0,01 % Phthalid und zeigt eine besonders gute Farb-Hitzestabilität.

Ein auch nur geringfügiges oder vorübergehendes Nachlassen der Wirksamkeit des Katalysators wurde während der Versuchsdauer von 6 Monaten nicht beobachtet. Ohne den erfundungsgemäßen Phosphatzusatz im Katalysator benötigt man eine Salzbadtemperatur von 405 °C, um die gleiche Ausbeute und Reinheit zu erhalten.